

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-8033

(43)公開日 平成9年(1997)1月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
C 3 0 B 25/14			C 3 0 B 25/14	
H 0 1 L 21/3205			H 0 1 L 21/205	
21/768			21/88	K
// H 0 1 L 21/205			21/90	P
審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全7頁)				

(21)出願番号 特願平7-176790

(22)出願日 平成7年(1995)6月20日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 佐藤 淳一

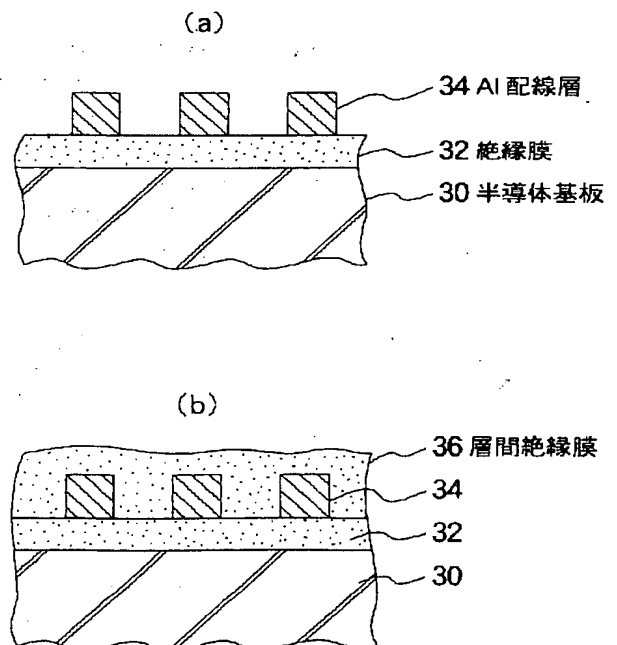
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

## (54)【発明の名称】 絶縁膜形成方法

## (57)【要約】

【目的】 膜中水酸基の濃度が低くて膜質に優れ、しかもギャップフィル特性が良好で平坦化し易い層間絶縁膜を高い生産性で形成できる方法を提供する。

【構成】 本絶縁膜形成方法は、半導体基板上に絶縁膜を形成するに当たり、基板に超音波を印加しつつ、常圧CVD法又は減圧CVD法により基板の絶縁膜形成面32、34に水分子を付着させる工程と、次いで、原料ガスとして珪素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜36を形成する工程とを有する。また、プラズマCVD法により水分子及び水のプラズマ乖離物を基板の絶縁膜形成面に付着させても良い。これにより、絶縁膜の流動性が高くなって、空隙が無く平坦で、しかも膜中の水酸基濃度が低くて膜質の良好な絶縁膜を高い生産性で形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に絶縁膜を形成するに当たり、

基板に超音波を印加しつつ、常圧CVD法又は減圧CVD法により基板の絶縁膜形成面に水分子を付着させる工程と、

次いで、原料ガスとして硅素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜を成膜する工程とを有することを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項2】 半導体基板上に絶縁膜を形成するに当たり、

基板に超音波を印加しつつ、プラズマCVD法により基板の絶縁膜形成面に水分子及び水分子のプラズマ乖離物を付着させる工程と、

次いで、原料ガスとして硅素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜を成膜する工程とを有することを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項3】 前記硅素含有ガスが、Tetra Ethoxy Ortho Silane（以下、TEOSと略称する。）、Octa Methyl Cyclo Tetra Siloxane（以下、OMCTSと略称する。）、Tetra Propoxy Silane（TPOSと略称する。）及びTetraMethyl Cyclo Tetra Siloxane（以下、TMCTSと略称する）のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の絶縁膜形成方法。

【請求項4】 前記無機酸が、オゾン、酸素及び窒化酸素のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の絶縁膜形成方法。

【請求項5】 前記硅素含有ガス及び無機酸からなる原料ガスに塩基性の反応触媒ガスとしてアンモニア及び低級アルキルアミンのうちのいずれかを添加することを特

徴とする請求項1又は2に記載の絶縁膜形成方法。

【請求項6】 原料ガスとして硅素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜を形成する工程において、

基板に超音波を印加することを特徴とする請求項1又は2に記載の絶縁膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の絶縁膜、特に配線層間の層間絶縁膜の形成方法に関し、更に詳細には、メモリー素子等の高度に微細化、高集積化した半導体集積回路の製造の際に、平坦で、しかも膜質の良好な層間絶縁膜をAl配線層上に形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化及び高密度化に伴って、配線構造は、益々微細化及び多層化の方向に進んでいる。しかし、配線構造の微細化及び多層化は、一面では、半導体デバイスの信頼性を低下させる一因になっている。それは、配線の微細化と多層化によって、層間絶縁膜の段差が大きく、かつ急峻になるため、その上に形成されるAl配線の加工精度が低下し、その結果、配線の信頼性が低下するからである。そこで、Al配線層の段差被覆性を大幅に改善するようなAl層形成技術を開発することが今のところ技術的に困難である以上、配線の信頼性を高めるためには、層間絶縁膜の平坦性を向上させることが必要である。また、層間絶縁膜の平坦性の向上は、ホトリソグラフィ技術の短波長化に伴う焦点深度の低下の点からも重要になりつつある。

【0003】ところで、これまでに、表1に示した各種の絶縁膜の形成技術及び平坦化技術が開発されている。

## 【表1】

方 式		原 理	利 点
有機シラン系CVD	プラズマCVD	表面反応が支配的なプロセス	膜質がよい、コンフォーマル形状に近い
	減圧CVD		コンフォーマル形状
	常圧CVD		狭い隙間を埋め込めるフロー形状
加工整形	ハイラスパッタ	膜形成と同時にスパッタエッチを行い角をとる	シンプル（膜形成と同時に平坦化できる）
	ハイラスECRCVD		
塗布	無機SOG	液体のため凹部に厚く溜まる	工程が容易、処理能力が大きい
	有機SOG		無機SOGより厚く塗布できる
	有機樹脂		工程が容易、低誘電率
リフロー	高温熱処理	熱処理により軟化する	工程が容易
エッチバック	(スパッタ)	(スパッタ) エッチバック	工程が容易
	エッチバック	により角をとる	
	マスク材	マスク材（レジスト）を塗布し平坦な表面をエッチングする	汎用性

しかし、微細化、多層化した配線構造の層間絶縁膜にこれらの技術を適用したとき、次の問題がある。その一は、層間絶縁膜の膜厚のパターン依存性が強いことである。即ち、配線層上に層間絶縁膜を形成した場合に、水平方向の配線間隔が広い領域の配線層上に形成された層間絶縁膜の膜面の高さは低くなり、一方水平方向の配線間隔が狭い領域の配線層上に形成された層間絶縁膜の膜面の高さは高くなる。その結果、領域間で層間絶縁膜の高低差が大きくなって、層間絶縁膜のグローバルな平坦性が悪くなることである。従って、多層化した場合、その上の配線層及び層間絶縁膜の平坦性が更に悪くなり、上層の配線層及び層間絶縁膜になるにつれて、益々平坦性が悪くなることである。その二は、図3に示すように、Al配線層上に形成された層間絶縁膜の配線と配線との間の部分に“す（空隙部）”（図3中、Gで表示）が形成され、それによって配線間の絶縁性が低下することである。

【0004】そこで、平坦な層間絶縁膜を形成する方法の一つとして、最近、原料ガスとしてTEOS等の有機シランを使用し、CVD法により酸化膜を成膜する方法が注目されている。それは、この反応系で成膜された酸化膜が流動性が高くセルフフローする性質を有するので、ギャップフィルが微細な巾になると共に酸化膜表面が平坦になるため、図3に示すような空隙が存在しない平坦な層間絶縁膜を形成することができるからである。この有機シランのCVD法は、反応設計の違いにより、常圧CVD法とプラズマCVD法とに大別され、それぞ

れのCVD法において、膜質を更に向上させるために様々な研究、開発が行われている。

【0005】例えば、常圧CVD法では、有機シランと無機酸とをソースガスとして使用し、酸化膜を成膜しつつ酸化膜内で加水分解を進行させて膜中の水酸基を減少させることにより、低水酸基含有量の層間平坦化膜を形成する方法が提案されている（特開平3-116853号公報参照）。しかし、この方法では、酸化膜のフロー形状の下地依存性が強いと、プロセスの安定性及び再現性に欠けると言うことが懸念されている。

【0006】また、プラズマCVD法では、水を添加した有機シランを原料ガスとして使用し、絶縁膜を形成する方法が、1991年第38回応用物理学学会関係連合講演会（P632 29p-v-8, 29p-v-9）で提案されている。この方法は、絶縁膜形成表面に付着した水によって表面の濡れ性を高め、それによって絶縁膜を流動し易くすることにより、高アスペクト比のAl配線層上であっても空隙の無い、平坦な層間絶縁膜が形成されると言われている。また、この方法では、プラズマのイオンエネルギーによって下地が均質化されるため、上述の常圧CVD法と異なり、フロー形状の下地依存性が低い。但し、膜中の水酸基濃度が比較的高い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した従来の層間絶縁膜の形成方法ではギャップフィル特性に限界があつて、配線幅0.5μm以下のアスペクト比の大きい次世代半導体デバイスの層間絶縁膜の平坦化は困難であ

る。ところで、ギャップフィル特性の良好な絶縁膜を形成する方法として、TEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系を原料ガスとして使用し、常圧または減圧CVD法により絶縁膜を形成する方法が提案されている。この方法は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から生成する水により絶縁膜形成表面の濡れ性を良くして、成膜された絶縁膜が流動し易いようにする一方、同じくH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から生成するO<sub>3</sub>やO<sub>2</sub>でTEOSを酸化して、SiO<sub>2</sub>膜を成膜するものである。しかし、この方法では、水が膜中の取り込まれて膜中水酸基の濃度が大きくなるため、膜質が低下するという問題があった。また、配線幅0.5μm以下の配線層上に平坦な層間絶縁膜を形成する別の方法として、エッチング反応と成膜反応を競合させるBias・ECR・CVD法が提案されているが、スループットが小さく、量産性に欠けると言う問題があった。

【0008】前記問題点を鑑みて、本発明の目的は、膜中水酸基の濃度が低くて膜質に優れ、しかもギャップフィル特性が良好で平坦化し易い層間絶縁膜を高い生産性で形成できる方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記問題点を解決するにあたり、本発明者は、上述したTEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系原料ガスにより絶縁膜を成膜する方法において、層間絶縁膜内の水酸基濃度が高くなる原因を追求し、その原因がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の常時供給にあることを見出した。即ち、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を常時供給していることは、常に水を原料ガスに添加しているのと実質的に同じであって、水が絶縁膜内に取り込まれるため、膜中の水酸基濃度が上昇するのである。一方、常圧CVD法によるO<sub>3</sub>/TEOS・CVD膜の成膜方法から明らかなように、絶縁膜の成膜前に絶縁膜形成表面に有機溶剤を塗布すると、表面が親水性に転化し、絶縁膜の流動性が增大すること知られている。

【0010】そこで、本発明者は、この原理をシラン含有化合物と無機酸による絶縁膜形成に応用し、絶縁膜の成膜工程前に水による表面処理を施して、表面を親水性に転化し、下地表面の濡れ性を良くすることにより、絶縁膜の流動性を高めることを考えた。更に、水による表面処理に平行して基板に超音波を印加すれば、超音波エネルギーによって、配線パターン及び配線の上面と絶縁膜面とのアスペクト比に依存することなく、段差の底部まで十分に深く水分子或いは水のプラズマ乖離物を付着させることができると考えた。しかも、水による基板の下地処理を絶縁膜の成膜工程の前に行い、成膜工程中はTEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法とは異なって原料ガスに水を添加しないことにより、膜中の水酸基濃度を増加させないようにすることを着想した。即ち、有機シラン化合物と無機酸から絶縁膜を形成する際に、まず基板に超音波を印加しつつ水で基板表面処理を行い、その後に絶縁膜を成膜することにより、上記目的を達成しようと試み、実験

を重ねて条件を確認し、本発明を完成するに至った。

【0011】上記目的を達成するために、得た知見に基づき、本発明に係る絶縁膜形成方法は、半導体基板上に絶縁膜を形成するに当たり、基板に超音波を印加しつつ、常圧CVD法又は減圧CVD法により基板の絶縁膜形成面に水分子を付着させる工程と、次いで、原料ガスとして珪素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜を成膜する工程とを有することを特徴としている。

- 10 【0012】印加する超音波は、好適には、周波数が20kHzから80kHzの範囲、出力が50Wから300Wの範囲である。CVD装置の一部、好適にはウェハを載せるセセプタに超音波を印加することにより、基板に印加することができる。常圧CVD法により水分子を付着させる場合には、常圧CVD装置を使用し、その好適な条件は、圧力が常圧で、温度50°Cから100°Cの範囲、H<sub>2</sub>O流量100sccmから500sccmの範囲、及び処理時間30秒から1分の範囲である。また、減圧CVD法より水分子を付着させる場合には、減圧CVD装置を使用し、その好適な条件は、圧力13.3Paから80Paの範囲、温度50°Cから100°Cの範囲、H<sub>2</sub>O流量50sccmから300sccmの範囲、及び処理時間30秒から1分の範囲である。

【0013】一方、絶縁膜の形成工程は、通常の常圧CVD装置、減圧CVD装置及びプラズマCVD装置により、絶縁膜の通常の成膜条件で実施できる。従って、従来と同様の絶縁膜の成膜生産性を維持することができるので、前述したBias・ECR・CVD法のように生産性が問題になることは無い。

- 30 【0014】また、本発明は、半導体基板上に絶縁膜を形成するに当たり、基板に超音波を印加しつつ、プラズマCVD法により基板の絶縁膜形成面に水分子及び水分子のプラズマ乖離物を付着させる工程と、次いで、原料ガスとして珪素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜を成膜する工程とを有することを特徴としている。プラズマCVD法により水分子及び水のプラズマ乖離物を付着させる場合には、プラズマCVD装置を使用し、その好適な条件は、圧力1.33Paから50Paの範囲、温度50°Cから100°Cの範囲、H<sub>2</sub>O流量20sccmから100sccmの範囲、高周波出力密度0.01W/cm<sup>2</sup>から0.1W/cm<sup>2</sup>の範囲、及び処理時間30秒から1分の範囲である。

【0015】本発明で使用する珪素含有ガスは、特に限定は無いが、例えばTEOS、OMCTS、TPOS及びTMCTSのいずれかを好適に使用できる。本発明で使用する無機酸は、特に限定は無いが、オゾン、酸素、窒化酸素のいずれかを好適に使用できる。

- 50 【0016】また、本発明方法の好適な別の実施態様は、前記珪素含有ガス及び無機酸からなる原料ガスに塩

基性の反応触媒ガスとしてアンモニア及び低級アルキルアミンのうちのいずれかを添加することの特徴としている。ここで、低級アルキルアミンとは、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン等の炭素数の少ないアルキル基を有するアルキルアミンを意味する。塩基性の反応触媒ガスを添加することにより、有機珪素化合物の脱水縮合反応が円滑に進行して、水酸基濃度の低い良好な膜質を実現できるからである。

【0017】更に、本発明方法の好適な別の実施態様は、原料ガスとして珪素含有ガス及び無機酸を使用し、CVD法により基板の絶縁膜形成面上に絶縁膜を形成する工程において、基板に超音波を印加することの特徴としている。印加する超音波は、好適には、周波数が20kHzから80kHzの範囲、出力が50Wから300Wの範囲である。成膜中にCVD装置の一部、好適には基板を載置するサセプタに超音波を印加することにより、超音波エネルギーを基板に与え、成膜過程での反応種の流動性を向上させて、空隙の無い平坦化形状の層絶縁膜を形成することができる。また、この超音波の印加は、膜中水酸基の低減にも寄与する。

#### 【0018】

【実施例】以下、添付図面を参照し、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

#### 本発明方法の実施装置の一例

図1は、本発明方法を実施する常圧CVD装置の一例の構成を示す模式的断面図である。本例の常圧CVD装置10（以下、簡単に装置10と略称する）は、常圧に維持されている反応室12を備えている。TEOS等のシラン含有化合物、オゾン等の無機酸及び水蒸気を矢印の方向から導入するために、導入管16が反応室12の上部に接続されている。反応室12内の上部には、反応室12に導入したガスを均一に分散して、高い面内均一性を確保するために設けられた分散板18と、ガスを下方に噴出するシャワーヘッド20とが、導入管16の先端に設けられている。反応室12内の下部には、サセプタ22が配置されていて、層間絶縁膜を形成するウェハWをその上面に載置するようになっている。サセプタ22内には、ウェハWを所定の反応温度に保つためのヒータ24と、サセプタ22上に載置されたウェハWに超音波を印加するための超音波印加装置26が組み込まれている。超音波印加装置26には、反応室12の外部に設けてある超音波発生装置（図示せず）から超音波が伝達される。

【0019】水蒸気は、反応室12の外部に設けられた水蒸気発生器（図示せず）により純水を気化させて生成され、導入管16を経由してシラン含有化合物及び無機酸ガスと共に反応室12に導入される。反応室12には、排気管27が接続されており、そこから未反応の原料ガスが排出される。ウェハ載置の構成や装置10の使用方法は、特に限定されるものではなく、本発明の要旨

を変更しない限り任意に改変できる。例えば、常圧CVD装置10に代えて減圧CVD装置を使用することもできる。減圧CVD装置は、図1において、反応室12は、排気管27を介して外部の真空装置（図示せず）に接続されており、それによって所定の真空圧に維持される。

#### 【0020】実施例1

本実施例は、Al配線層上に平坦な層間絶縁膜を形成するために本発明方法を適用した例である。実施例1では、図2(a)に示すように、シリコン半導体基板30上にSiO<sub>2</sub>絶縁膜32が成膜され、その上に配線幅が0.35μmで配線と配線との間の間隔が0.40μmで層厚が0.40μmのAl配線層34が形成されているウェハを試料として用意し、図1に示す装置10を用いて、図2(b)に示すように層間絶縁膜36を本発明方法に従って成膜した。層間絶縁膜36の形成に当たっては、先ず、以下の条件で、超音波を基板に印加しつつ、装置10の反応室12に導入管16を介して水蒸気を導入し、ウェハの絶縁膜形成表面に水分子を付着させて、表面の濡れ性を高める工程を実施した。

#### 【0021】

処理時間 : 30秒  
 ガス流量 : H<sub>2</sub>O = 500sccm  
 圧力 : 常圧  
 温度 : 50℃  
 超音波 : 20kHz、100W

【0022】水蒸気の導入及び超音波の印加を停止した後、次に、シラン含有ガスとしてTEOSを、無機酸としてオゾンを、それぞれ反応室12に導入して、常圧CVD法による酸化膜の成膜工程を次の条件で実施した。

膜厚 : 600nm  
 ガス流量 : TEOS/O<sub>3</sub> = 150sccm/100sccm  
 圧力 : 常圧  
 温度 : 100℃

【0023】本実施例で得た酸化膜を評価するために、そのギャプフィル性を断面SEMにより観察したところ、TEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法と同等程度に良好であった。また、酸化膜の水酸基濃度をFTIR法により測定したところ、TEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法による酸化膜より遙に低く、-OHのピークは観察されなかった。

#### 【0024】実施例2

本実施例は、実施例1と同様にAl配線層上に平坦な層間絶縁膜を形成するために本発明方法を適用した例である。本実施例では、実施例1と同じウェハ試料に実施例1と同様にして水蒸気による下地表面のプラズマ処理工程を実施し、次いで、酸化膜成膜工程において、実施例1とは異なり、TEOS及びオゾンに加えて塩基性触媒ガスとしてアンモニアを添加し、次の条件で酸化膜成膜工程を実施した。

9

膜厚 : 600 nm  
 ガス流量 : TEOS/O<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> = 150 sccm  
 /100 sccm/15 sccm  
 圧力 : 常圧  
 温度 : 100℃

【0025】本実施例で得た酸化膜を評価するために、ウェハ上に成膜した酸化膜のギャプフィル性を断面SEMにより観察したところ、TEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法と同等程度に良好であった。また、酸化膜の水酸基濃度をFTIR法により測定したところ、実施例1の酸化膜より低く、-OHのピークは観察されなかった。

#### 【0026】実施例3

本実施例は、実施例1と同様にAl配線層上に平坦な層間絶縁膜を形成するために本発明方法を適用した例である。本実施例では、実施例1と同じウェハ試料を使用し、実施例1と同じ条件で、水蒸気による下地表面のプラズマ処理工程及びTEOS及びオゾンによる酸化膜成膜工程を試料ウェハ上に実施し、加えて酸化膜成膜工程中、装置10の超音波印加装置26により50kHzの超音波を出力100Wでウェハに印加した。

【0027】本実施例で得た酸化膜を評価するために、ウェハ上に成膜した酸化膜のギャプフィル性を断面SEMにより観察したところ、実施例1の酸化膜より良好であって、アスペクト比の大きい配線間隙が空隙なく埋め込まれていた。従って、超音波を印加したことにより、酸化膜形成材料の流動性が高くなったと評価できる。また、酸化膜の水酸基濃度をFTIR法により測定したところ、実施例1の酸化膜より良好で、-OHのピークは観察されなかった。

【0028】以上の結果から、実施例1から3で得た酸化膜は、良好な流動性を維持してカバレッジに優れ、膜中の水酸基濃度が低い良好な膜質であると評価できる。よって、本発明方法によれば、ギャップフィル特性に優れ、かつ膜質の良好な絶縁膜を配線幅0.35μmの高アスペクト比のAl配線層上に形成することができる。

【0029】以上の説明では、常圧CVD法を例にして絶縁膜の形成方法を説明したが、減圧CVD法又はプラズマCVD法によっても本発明方法を実施できる。また、本実施例1～3は、本発明を具体的に説明するための例示であって、当然のことながら、本発明は、これら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱

10

しない範囲内で使用装置の構造、処理条件、成膜条件等を適宜変更することができる。

#### 【0030】

【発明の効果】以上述べたように、請求項1又は2に記載の本発明の構成によれば、半導体基板上に絶縁膜を形成するに当たり、絶縁膜の成膜工程前に、予め、超音波を基板に印加しつつ常圧CVD法、減圧CVD法又はプラズマCVD法により基板の絶縁膜形成面に水分子及び/又は水のプラズマ乖離物を付着させる工程を実施することにより、絶縁膜の流動性を高めて、空隙が無く平坦で、しかも膜中の水酸基濃度が低くて膜質の良好な絶縁膜を高い生産性で形成することができる。これにより、配線幅が0.5μm以下の多層配線構造を形成する場合であっても、本発明方法によれば、配線構造の信頼性を向上させることができる。よって、本発明方法を適用すれば、信頼性の高い配線構造を備えた超LSIを高い生産性で歩留まり良く製造することができる。また、請求項5又は6に記載の本発明の構成によれば、塩基性の反応触媒ガスを原料ガスに添加することにより、また超音波をウェハに印加することにより、更に膜質が良好で平坦な絶縁膜を形成できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するための常圧CVD装置の一例の構成を示す模式図である。

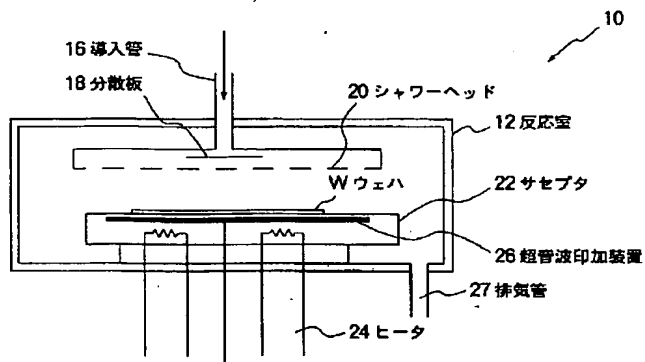
【図2】図2(a)及び(b)は、本発明方法を実施する際の各工程毎の基板断面図である。

【図3】従来の絶縁膜形成方法で絶縁膜内に生じる欠陥を説明するための模式的基板断面図である。

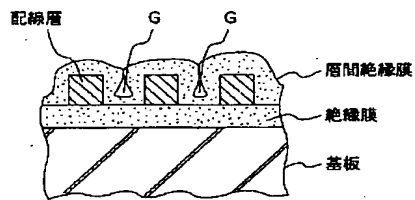
#### 【符号の説明】

- 30 10 常圧CVD装置
- 12 反応室
- 16 導入管
- 18 分散板
- 20 シャワーヘッド
- 22 サセプタ
- 24 ヒータ
- 26 超音波印加装置
- 27 排気管
- 30 シリコン半導体基板
- 40 32 層間絶縁膜
- 34 Al配線層
- 36 層間絶縁膜

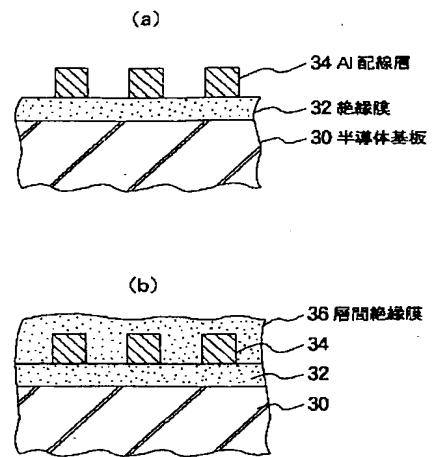
【図1】



【図3】



【図2】





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09008033 A**(43) Date of publication of application: **10.01.97**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/316**  
**C30B 25/14**  
**H01L 21/3205**  
**H01L 21/768**  
**// H01L 21/205**

(21) Application number: **07176790**(71) Applicant: **SONY CORP**(22) Date of filing: **20.06.95**(72) Inventor: **SATO JUNICHI****(54) FORMATION OF INSULATION FILM**

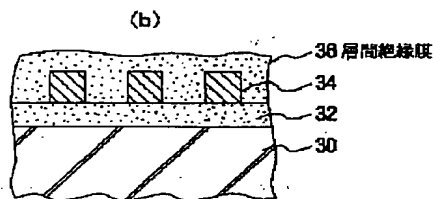
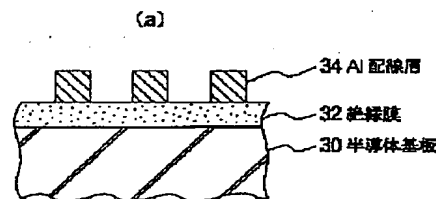
film and good quality can be formed with high productivity.

**(57) Abstract:**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

**PURPOSE:** To provide a method for forming with high productivity an interlayer insulation film which has a low concentration of hydroxyl radicals, an excellent film quality, favorable gap-fill characteristics, and is easy of flattening.

**CONSTITUTION:** The method for forming an insulation film comprises, in forming an insulation film on a semiconductor substrate, steps of depositing water molecules to insulation film forming surfaces 32, 34 of the substrate by means of normal pressure CVD or reduced pressure CVD while ultrasonic waves are being applied to the substrate, and using as material gas silicon-containing gas and inorganic acid to form an insulation film 36 on the insulation film forming surface of the substrate by means of CVD. Alternatively, plasma CVD may be used to deposit water molecules and plasma dissociation substances in water to the insulation film forming surface of the substrate. Thus fluidity of the insulation film may be increased, whereby insulation films which are flat free from gaps and has a low concentration of hydroxyl radicals in the





## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

---

[Means for Solving the Problem] It is TEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> which this invention person mentioned above in solving the aforementioned trouble. In the method of forming an insulator layer by system material gas, the cause by which the hydroxyl-group concentration in a layer insulation film becomes high is pursued, and the cause is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. It found out that it was in regular supply. Namely, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Since always supplying is substantially [ as having always added water to material gas ] the same and water is incorporated in an insulator layer, the hydroxyl-group concentration in a film rises. \*\*\*\*\* to which a front face will convert into a hydrophilic property and insulating membrane fluidity will increase on the other hand if the organic solvent is applied to an insulator layer formation front face before membrane formation of an insulator layer so that clearly from the membrane formation method of of O<sub>3</sub>/TEOS-CVD film by ordinary-pressure CVD.

[0010] Then, this invention person considered raising insulating membrane fluidity by applying this principle to the insulator layer formation by the silane content compound and the inorganic acid, performing surface treatment by water before the membrane formation process of an insulator layer, converting a front face into a hydrophilic property, and improving wettability on the front face of a ground. Furthermore, when impressing the ultrasonic wave to the substrate in parallel with the surface treatment by water, it was considered by ultrasonic energy that it could make a moisture child or the plasma deviation object of water adhere deeply enough to the bottom of a level difference, without being dependent on the aspect ratio of a circuit pattern, and the upper surface of wiring and an insulating film surface. And surface treatment of the substrate by water is performed before the membrane formation process of an insulator layer, and the inside of a membrane formation process is TEOS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. By not adding water to material gas unlike a method, it hit on an idea of making it not make the hydroxyl-group concentration in a film increase. That is, by performing substrate surface treatment with water, impressing an ultrasonic wave to a substrate first, in case an insulator layer is formed from an organic silane compound and an inorganic acid, and forming an insulator layer after that, it tried to attain the above-mentioned purpose, and conditions are checked for an experiment in piles and it came to complete this invention.

[0011] this invention is characterized by providing the following in the insulator layer formation method concerning this invention based on the acquired knowledge, in order to attain the above-mentioned purpose. The process which makes a moisture child adhere to the insulator layer forming face of a substrate by ordinary-pressure CVD or reduced pressure CVD, impressing an ultrasonic wave to a substrate in forming an insulator layer on a semiconductor substrate. Subsequently, the process which uses silicon content gas and an inorganic acid as material gas, and forms an insulator layer on the insulator layer forming face of a substrate by CVD.

[0012] For frequency, the range of the range of 20 to 80kHz and an output of the ultrasonic wave to impress is 50W to 300W suitably. It can be impressed by the substrate by impressing an ultrasonic wave to a part of CVD system and the susceptor which carries a wafer suitably. When making a moisture child adhere by ordinary-pressure CVD, an atmospheric pressure CVD system is used, a pressure is an ordinary pressure, and the suitable condition is temperature 50degreeC. Shell 100degreeC They are the range, the range of H<sub>2</sub>O flow rate 100sccm to 500sccm(s), and a

range for processing-time 30 seconds to 1 minute. Moreover, in making a moisture child adhere from reduced pressure CVD, it uses a low pressure CVD system, and the suitable condition is the range of 80Pa, and temperature 50degreeC from the pressure of 13.3Pa. Shell 100degreeC They are the range, the range of H2 O flow rate 50sccm to 300sccm(s), and a range for processing-time 30 seconds to 1 minute.

[0013] On the other hand, the formation process of an insulator layer can be carried out on the usual membrane formation conditions of an insulator layer with an atmospheric pressure CVD system, a usual low pressure CVD system, and usual plasma CVD equipment. Therefore, since the membrane formation productivity of the same insulator layer as usual is maintainable, a bird clapper does not have productivity in a problem like Bias-efficient consumer response and the CVD mentioned above.

[0014] Moreover, this invention is characterized by providing the following. The process which makes the plasma deviation object of a moisture child and a moisture child adhere to the insulator layer forming face of a substrate by the plasma CVD method, impressing an ultrasonic wave to a substrate in forming an insulator layer on a semiconductor substrate. Subsequently, the process which uses silicon content gas and an inorganic acid as material gas, and forms an insulator layer on the insulator layer forming face of a substrate by CVD. the case where a moisture child and the plasma deviation object of water are made to adhere by the plasma CVD method — plasma CVD equipment — using it — the suitable condition — the range of the pressure of 1.33Pa to 50Pa, and temperature 50degreeC from — 100degreeC The range, the range of H2 O flow rate 20sccm to 100sccm(s), and RF power density 0.01 W/cm2 from — 0.1W/cm2 They are a range and a range for processing-time 30 seconds to 1 minute.

[0015] Although there is especially no limitation, either TEOS, OMCTS, TPOS and TMCTS can be suitably used for the silicon content gas used by this invention, for example. Although there is especially no limitation, ozone, oxygen, or nitriding oxygen can be suitably used for the inorganic acid used by this invention.

[0016] Moreover, another suitable embodiment of this invention method is characterized by adding either ammonia or the low-grade alkylamines as basic reaction catalyst gas to the material gas which consists of the aforementioned silicon content gas and an inorganic acid. Here, a low-grade alkylamine means the alkylamine which has an alkyl group with few carbon numbers, such as a monomethylamine, an ethylamine, and an isopropylamine. By adding basic reaction catalyst gas, it is because the dehydration condensation reaction of an organosilicon compound advances smoothly and can realize membraneous quality with the good low of hydroxyl-group concentration.

[0017] Furthermore, silicon content gas and an inorganic acid are used for another suitable embodiment of this invention method as material gas, and it is characterized by impressing an ultrasonic wave to a substrate in the process which forms an insulator layer on the insulator layer forming face of a substrate by CVD. For frequency, the range of the range of 20 to 80kHz and an output of the ultrasonic wave to impress is 50W to 300W suitably. By impressing a part of CVD system during membrane formation, and impressing an ultrasonic wave to the susceptor which \*\*\*\* a substrate suitably, ultrasonic energy can be given to a substrate, the fluidity of the reaction kind in membrane formation process can be raised, and the layer insulator layer of a flattening configuration without an opening can be formed. Moreover, impression of this ultrasonic wave contributes also to reduction of the hydroxyl group in a film.

---

[Translation done.]